Lane Medical Library

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Berlin
Abteilung Prof. Du Bois-Reymond

Ueber die Wirkung einiger organischer Säuren auf die Zähne

ACADEMY OF MEDICINE NEW YORK

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der zahnärztlichen Doktorwürde an der
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

Methodie Troyatschinow

Zahnarzt aus Bulgarien

Tag der Promotion: 13. 8. 1927

Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstraße 29.

1927

Gedruckt mit Genehmigung
der
Medizinischen Fakultät der Universität Berlin

Dekan: Prof. Dr. Arndt
Referent: Prof. Dr. Du Bois-Reymond
Korreferent: Prof. Dr. Schröder

Mit einer Arbeit über die Sensibilität der Mundhöhle beschäftigt, kam einer meiner Studiengenossen Nicolai Dimitroff, darauf, der Empfindung von Stumpfheit in den Zähnen nachzuforschen, die eintritt, wenn saure oder adstringierende Säfte in den Mund kommen. Dadurch wurde auch ich auf diesen Gegenstand aufmerksam, und Herr Prof. Du Bois-Reymond schlug mir vor, zu versuchen, die Grundbedingungen für diesen Vorgang durch Experimente aufzuklären.

Die Erscheinung ist schon in der Bibel Jeremias 31, Vers 29 und 30 erwähnt und ist schon in vielen Fachschriften erörtert worden.

Bergve (1, 2) schreibt darüber folgendes: „Es ist nicht anzunehmen, daß den vorgenannten Bibelstellen eine andere Wahrnehmung zugrunde liegen kann, als die, daß die Zähne sich nach dem Genuß von saurer Frucht stumpf anfühlen (z. B. nach Rhabarber). Es handelt sich hier recht und schlecht um die adstringierende Wirkung der Säure auf die Schleimhaut und hat mit Angreifung des Schmelzes nichts zu tun."

Ganz das Gegenteil nimmt Türkheim (15) an. Er fand gelegentlich seiner Experimente über die Einwirkung von Säuren auf den Speichel die Beobachtung des täglichen Lebens bestätigt, daß Säuren, (besonders Fruchtsäuren), die Zähne stumpf machen, führt dies aber auf oberflächliche Entkalkung des Schmelzes zurück. Er beschreibt dann noch ausdrücklich das durch Osmose der Speichelsalze in den Schmelz das subjektive Gefühl und der objektive Befund der Stumpfheit allmählich wieder ausgeglichen werde, so daß keine Schädigung des Zahngewebes eintrete (Remineralisation).

Gewiß spielen organische Säuren eine Rolle bei der Entstehung der Karies. Die Theorie von Miller (11), die er im vorigen Jahrhundert aufgestellt und ausgebaut hat, nachdem Schlenker (13) vor ihm behauptet hatte, daß durch Pepsin und Säuren, z. B. durch Fruchtsäuren, das Schmelzoberhäutchen abgelöst und dann der Zahn angegriffen werde, ist auch heute

noch die herrschende. Nach der chemisch-parasitären Theorie Millers wird der Zahn durch Spaltpilze angegriffen, nachdem dies durch aus Kohlehydraten entstandenen Gärungen (Milchsäure) der im Munde befindlichen Speiseteile, ermöglicht worden ist, in denen Schmelz und Zahnbein entkalkt worden sind. Der Einwirkung der Mikroorganismen geht also stets die Entkalkung der harten Zahnsubstanz voran. Nach Miller erfolgt also die Entkalkung oder Erweichung des Zahngewebes in erster Linie durch Säuren, die sich im Munde bilden, gegebenenfalls unterstützt durch andere organische Säuren, die mit der Nahrung in die Mundhöhle gelangen. (Zitronensäure u. a. m.) Diese Theorie von den „Exzitierenden" Ursachen des Zahnkaries hat Miller durch eingehende Untersuchungen auf pathologischem und bakteriologischem Gebiet erhärtet. Die sogenannten „Prädisponierenden" Momente (Beschaffenheit der Zähne selbst, Allgemeinkrankheiten, Rasseeigentümlichkeiten, klimatische und geologische Verhältnisse usw.) treten demgegenüber für ihn in den Hintergrund.

Noch in letzter Zeit schreibt Türkheim (16): „Die mechanistische Deutung Millers, daß die Karies ein chemisch-parasidärer Prozeß sei, daß also sowohl Bakterien als auch Säuren gleichzeitig an der Erkrankung beteiligt sind, ist bislang nicht widerlegt und besteht demnach zu Recht". Doch sind heute die Meinungen darüber geteilt, ob die Reihenfolge der beiden Faktoren „Säuren und Mikroorganismen", wie sie Miller angenommen hat, aufrechterhalten läßt, so erklären Baumgarten (1), Gottlieb (8), Fleischmann (5), Bödecker (3), die Bakterieninvasionen als primäre. Sekundär erst sollen dann die Mikroorganismen im Gewebe die Säure bilden.

Ganz abgesehen von der Frage nach dem Stumpfwerden der Zähne ist es demnach wegen der bedeutenden Rolle, die den organischen Säuren bei der Karies zugeschrieben werden muß, wichtig, die isolierte Wirkung solcher Säuren auf das Zahngewebe zu untersuchen, wie dies denn auch von verschiedenen Seiten geschehen ist.

Bereits Schlenker (13) hat Versuche mit Fruchtsäuren, Obstsäften, Medikamenten, Mineral- und Brunnenwässer ge-

macht: nach ihm beraubte die Einwirkung von Erdbeeren nach 5 Minuten den Zahn seines Glanzes. Nach 48stündiger Einwirkung von Kirschsaft sei der Schmelz brüchig geworden. Preißelbeeren erzeugten nach 48stündiger Wirkung eine weißliche Verfärbung des Schmelzes. Nach 24stündiger Einwirkung von Johannisbeersaft ließ sich eine aufgelockerte Schmelzpartie abheben, ebenso bei Brombeeren nach 48 Stunden. Ein in Zitronensaft eingelegter Zahn soll nach einer Stunde schwach weiß geworden sein und sich oberflächlich haben schneiden lassen. Dagegen wirkten Birnen- und Apfelsaft anfänglich nicht zerstörend auf den Schmelz, wohl aber ging dies nach der Gärung rasch vor sich: nach 48 Stunden soll der Schmelz vollkommen weiß gewesen sein. Dagegen habe der Saft unreifer Birnen und Aepfel ungemein schnell den Schmelz zerstört, so daß er schon nach 5 Minuten seinen Glanz verlor und nach einer Stunde schon weiß und brüchig wurde. Bei Einwirkung von Traubensaft will Schlenker schon nach 5 Minuten einen Niederschlag aus hellglänzenden Kristallchen mit der Lupe auf dem Schmelz erkannt haben.

Mit Früchten und deren Produkten stellte auch Freudenthal (6) Versuche an: Er nahm reine Früchte und nicht Fruchtsäuren, erstens, um das Ergebnis möglichst der Natur entsprechend zu gestalten, und zweitens, weil unvergorene Früchte verhältnismäßig wenig freie Säure (meist nur 1 % haben. Seine Experimente zerfallen in drei Gruppen:

1. Einwirkung von Marmeladen (Aprikosen- und Apfelmarmelade, Johnnisbeergelee, Kriegszwetschgenmarmelade) auf den Schmelz der Zähne: existiert nicht.

2. Einfluß von Zitrone, Apfelsine, saurer Gurke und Mexid Pickles, auf den Schmelz der Zähne. Am schnellsten und stärksten wirkt Zitrone auf den Zahn; nach 6 Stunden zeigte sich schon an der lingualen Seite des Zahnes eine weißlich, kreideartige Stelle, die jeden Glanz verloren hatte. Apfelsinensaft wirkte erst nach 3 Tagen, saure Gurken und Mixed Pickles noch langsamer, trotzdem die Gärungssäure bei diesen Früchten eine Milchsäure ist. Nach 4 Tagen waren sie gegoren und geschimmelt, so daß man sie erneuern mußte. Nach 16tägiger Einwirkung war der Zahn matt und zeigte nach 21 Tagen einen kleinen

Defekt, der nur mit der Lupe, nicht aber makroskopisch zu sehen war, mikroskopisch war der Schmelz angegriffen, aber nicht aufgelöst. Bei dem der Einwirkung von Mixed Pickles ausgesetzten Zahn war nach längerer Zeit eine zackige, nur ganz fein mit Karmin gefärbte Ausbuchtung zu sehen, mikroskopisch eine oberflächliche diffus mit Farbstoff durchtränkte Auflösung der Schmelzschicht.

3. Wirkung frischer Erdbeeren, Kirschen und eingemachter Brombeeren: Bei Erdbeeren begann die Einwirkung nach 5 Tagen, desgleichen bei Kirschen; bei den eingeweckten Brombeeren erst nach 8 Tagen.

Aus diesen seinen Versuchen schließt Freudenthal, daß kein Grund vorliege, gegen den Genuß von Früchten Front zu machen.

Magitot (10) brachte ungewachste Zähne in eine Zucker-, bzw. gezuckerte Speichellösung und fand nach 2 Jahren die Zuckerlösung zersetzt, ihre Reaktion deutlich sauer, die Zähne erweicht und schwarz, die Wurzeln von gelatineartiger Konsistenz, den Schmelz wie Kreide zerreibbar. In anderen Versuchen mit Wachs bekleideten Zähnen an denen nur eine Stelle frei gelassen wurde, zeigte diese Stelle sich als tief eingefressen.

Nach Pickerill (12) hat Zucker einen Säuregehalt (Säureeinheiten ccm $\frac{n}{5}$ NaOH) von 0,24, während Obst durchschnittlich einen solchen von 1,0 hat. Magitot machte ferner folgende Versuche: Je 2 g Brot, Aepfel, Rohrzucker wurden mit 10 ccm Wasser verrieben, sterilisiert und mit 0,2 ccm Speichel vermischt. Die Krone eines unteren intakten Molaren wurde in 3 Teile geteilt und je ein Drittel in eine der obigen Mischungen gebracht und eine Woche lang in den Brutschrank gestellt. Ergebnisse: Der Zahn, der im Brot lag, war ganz weiß und weich, sein Schmelz opak; der in dem Apfelgemisch leicht opak; der im Rohrzucker nur geringfügig verändert.* Bei Versuchen mit

* Bei Versuchen Magitots mit Milchsäure (1 g Milchsäure auf 1 Liter Wasser) zeigten sich nach 2 Jahren tiefe Kavitäten der Zähne; sie waren biegsam und weich geworden, der Schmelz verreibbar wie Kreide. Dagegen will Magitot im Gegensatz zu anderen Autoren eine Angreifbarkeit des Schmelzes durch Weinsäuren nicht gefunden haben.

2%iger Zitronensäure ging die Entkalkung und Erweichung in 14 Tagen vor sich. Einwirkung von Essigsäure ergab keine Veränderung des Schmelzes, wohl aber eine tief greifende des Zements.

Leber und Rottenstein (9), fanden nach 24stündiger Einwirkung von Traubensaft den Schmelz rauh, seinen Glanz verschwunden, die Wurzel weder erweicht noch einschneidbar. Nach 11 Tagen zeigte sich der Schmelz auf dem Durchschnitt weiß und porös, die Wurzel kaum verändert.

Zsigmondy (17) stellte fest, daß 1%ige Weinsäure sofort, nachdem sie mit den Zahngeweben in Berührung gekommen war, Spuren von Einwirkungen gezeigt habe, und daß $^1/_{20}$%ige Weinsäure schon nach 3 Stunden ebenfalls imstande sei, einen deutlichen Reflex hervorzurufen.

Aehnliche Versuche stellte Erlemann (4) mit Fruchtsäuren an. In einer ersten Reihe wiederholte er die Experimente von Magitot in derselben Modifikation wie dieser und fand, daß sämtliche Zahngewebe nach kürzerer oder längerer Zeit durch Fruchtsäuren aufgelöst werden, und daß der Schmelz auch von der Weinsäure angegriffen wird. Hinsichtlich ihrer deletären Wirkung steht nach Erlemann die Zitronensäure an erster Stelle, dann folgt die Weinsäure und zuletzt die relativ schwächste Säure, die Apfelsäure.

In einer zweiten Versuchsreihe wandte Erlemann Säuren in einer Konzentration an, wie sie der Azidität der im Obst enthaltenen freien Fruchtsäure entspricht. Durch Tritation der verschiedensten Fruchtsäfte, die nach den Regeln der Azidimetrie ausgeführt wurde, wurde ihre Azidität bestimmt und dann durch Berechnung eine entsprechende starke Säure hergestellt. Der Zweck dieser Untersuchungen sollte sein, zu zeigen, welche eminent destruierende Wirkung die Fruchtsäuren auch in den natürlich vorkommenden Konzentrationen besitzen, wenn sie durch den Kauakt in bereits vorhandene Risse und Sprünge des Schmelzes eingepreßt werden oder an andere Stellen der Zähne gelangen, wo sie nicht durch das Ueberschwemmtwerden mit Speichel eine Verdünnung erleiden. Dies ist namentlich bei der Zitronensäure der Fall, die ja eine relativ hohe Konzentration in Orangen und Zitronen besitzt.

Die dritte Versuchsreihe Erlemanns, sollte dann möglichst alle Verhältnisse, wie sie in der Mundhöhle vorhanden sind, wiedergeben. Es tritt ein neuer Faktor, der Speichel, hinzu, der nach manchen Autoren (Michel u. a.) bei der Pathogenese der Zahnkaries auch eine Rolle spielt, indem er einen hemmenden Einfluß auf die Säurewirkung ausübe. Erlemann setzte zu 2 ccm Speichel 2 ccm Säure und ließ dieses Gemisch im Brutschrank bei Körpertemperatur auf Zähne in toto und auf Zahnschliffe einwirken: Er konnte in den ersten 2 Tagen die hemmende Wirkung des Speichels feststellen, nach 3 Tagen machte sich aber die rapide Wirkung der Säure geltend.

Als Gesamtergebnis seiner Versuche glaubt Erlemann bewiesen zu haben, daß tatsächlich die in den Früchten frei vorkommenden Fruchtsäuren auf die Struktur der Zähne einen deletären Einfluß auszuüben imstande seien. Es wäre aber doch falsch, Obst wegen dieser schädigenden Eigenschaften zu verurteilen, zumal gerade Früchte wegen ihres hohen Kalkgehaltes für den Aufbau und die Erhaltung der Zähne von hoher Bedeutung seien, man müsse bestrebt sein, die Konzentration der Fruchtsäuren im Munde herabzusetzen, und deshalb sei energisches Ausspülen des Mundes nach Obstgenuß dringend geboten.

Zahlenmäßige Untersuchungen veröffentlichte zuerst Gaßmann (7). Er prüfte Apfelsäure, Weinsäure, Essigsäure, Zitronensäure und Milchsäure, sämtlich in 3%iger Lösung. Die von zufälligen Verunreinigungen sorgfältig gereinigten Zähne wurden im Luftbade bei 90° bis zum konstanten Gewicht getrocknet und während 3 Tage bei einer Temperatur von 12—14° der Einwirkung von 10 ccm Säure in gut verschlossenem Wageflächchen ausgesetzt. Während dieser Zeit konnte deutlich die Entwicklung von Kohlesäurebläschen beobachtet werden, die von Zersetzung von Kalziumkarbonat herrührten. Der alsdann auf ein Filter gebrachte Zahn wurde mit destilliertem Wasser gut ausgewaschen und wiederum bei 90° bis zur Konstanz getrocknet. Nach dieser Prozedur wurde der Substanzverlust durch Gewichtdifferenz vor und nach der Berührung mit der Säure berechnet. Dabei stellte Gaßmann fest, daß eine Eigentümlichkeit der einwirkenden Säure darin bestand, daß sie hauptsächlich am Zahnhals, ihren Einfluß ausübte, während der Zement und das

Zahnbein sozusagen intakt blieben. Die von der Säure gelösten Zahnsubstanzen wurden eingedampft und durch Glühen im Platintiegel wurde festgestellt, daß mit geringer Ausnahme die Lösung nur aus organischen Substanzen bestand. Um die Frage: Wie kommt es, daß am selben Kiefer bei gleichen Verhältnissen so häufig der Eckzahn länger der Karies Widerstand leistet als die übrigen Zähne? zu beantworten, gelangte für jede Säure sowohl ein Eckzahn als auch ein Backzahn zur Verwendung. Die Resultate waren folgende:

	Zahnverlust	
	I	II
Essigsäure	5,35 %	5,45 %
Weinsäure	0,17 %	0,2 %
Zitronensäure	6,6 %	6,39 %
Apfelsäure	8,8 %	8,69 %
Milchsäure	15,74 %	15,97 %

Von allen Säuren hatte also die Milchsäure den größten, die Weinsäure den kleinsten Verlust gebracht.

Endlich hat S t e g e n (14) zahlenmäßige Versuche über die Wirkung von Säuren auf die Zähne angestellt. Außer anorganischen Säuren (Schwefel-, Salpeter-,Phosphor-, Chromsäure etc.), deren schädigender Einfluß sich bei den sogenannten Säurearbeiten geltend macht, untersuchte S t e g e n auch Milch-, Bernstein-, Apfel-, Wein-, Zitronen- und Essigsäure. Er stellte sich von diesen Säuren eine Zehntel- und eine Hundertstel-Normallösung her, und verwandte frisch extrahierte, teils gesunde teils kariöse Zähne von Mensch, Schwein und Kalb, die bis zur Untersuchung in Warmblüter-Ringerlösung gelegt wurden. Die Wurzel wurde mit einer Paraffinschicht überzogen. Jeder Zahn kam in etwa 30 ccm der betreffenden Säure, worin er 4 Wochen verblieb. Während dieser Zeit wurden die Zähne zunächst alle nach dem ersten Einwirkungstage gewogen und untersucht, dann jeden dritten bis fünften Tag, nachdem sie zuvor jedesmal durch mehrmaliges Hin- und Herwenden auf Fließpapier und Abtupfen mit Watte von der anhaftenden Flüssigkeit befreit worden waren. Zur Wägung diente eine Grammwage. Die Zähne ließ S t e g e n 24 Stunden an der Luft trocknen, stellte dann das Gewicht fest, löste die Paraffinschicht, wog wiederum und ließ abermals den

Zahn 24 Stunden trocknen. Nach dieser Zeit wurde eine abermalige Wägung vorgenommen. Die sich aus den beiden letzten Wägungen ergebende Differenz wurde von dem zuerst festgestellten Gewicht abgezogen und dadurch eine Zahl erhalten, die ungefähr dem Gewicht des lufttrockenen Zahnes entsprach. Unberücksichtigt blieb dabei das Gewicht der Paraffinschicht an der Innenfläche anhaftenden Feuchtigkeit. Im weiteren Verlaufe der Untersuchungen machte S t e g e n Röntgenaufnahmen, um festzustellen, wie weit die Entkalkung bei den einzelnen Zähnen fortgeschritten war. Sämtliche Säurelösungen wurden nach Ablauf der Versuche auf das Vorhandensein der durch die Säure in Lösung gegangenen anorganischen Zahnsubstanzen untersucht, endlich auch die auf dem Zahn niedergeschlagenen Beläge.

Es zeigte sich, daß die M i l c h s ä u r e w i r k u n g der Salpetersäurewirkung entspricht. Die Lösung der Kalksalze ging in der n/10-Lösung sehr rasch vor sich. Bereits am zweiten Tage war die Oberfläche der Zähne angerauht und zeigte kreidiges Aussehen. Beim Kälberzahn war der Zerstörungsprozeß sogar schon weit vorgeschritten, daß der Schmelz vollkommen aufgelöst war und das freiliegende Dentin knorpelige Erweichung aufwies. In der schwachen Konzentration ließ sich erst am 5. Tage eine schwache sichtbare Veränderung (kreidiger Schleier) nachweisen, die beim Menschen- und Schweinezahn ziemlich auf gleicher Stufe stehen blieb. Der weniger widerstandsfähige Kälberzahn dagegen fiel noch weiter der zerstörenden Wirkung der Säure anheim. Die Gewichtsabnahme der Zähne setzte in der n/10-Lösung vermutlich gleich vom ersten Einwirkungstage an ein, wenn sie auch beim Schweinezahn erst am 6. Tage meßbar war. Die in Lösung gegangenen Substanzen konnten in beiden Säurelösungen in reichlichem Maße nachgewiesen werden.

Die auflösende Kraft der B e r n s t e i n s ä u r e ist dagegen eine ziemlich schwache. Bei allen Fällen überwog die Zunahme an den ersten Einwirkungstagen, obgleich außer an den Menschenzähnen beider Versuchsreihen eine kreidige Veränderung am Schmelze festgestellt werden konnte. Bei letzteren Zähnen zeigte sich erst am 7. Einwirkungstage ein kreidiger Schleier. Beim Vergleich der Molekulargewichte der Bernsteinsäure (118) und der Phosphorsäure sollte man eigentlich annehmen, daß die

Zähne eine Gewichtszunahme erfahren hätten. Aber im Gegenteil fand bei allen Zähnen, außer den Menschenzähnen, deren Endgewicht dem Anfangsgewicht entsprach, eine Abnahme statt. Man hat also auch bei der Bernsteinsäure mit einer Verminderung der Kalksalze zu rechnen, wie dies auch die Analysen und das Röntgenbild zeigten.

Beinahe einen gleichen Wirkungstypus wie die Bernsteinsäure hatte die Apfelsäure. Auch hier wurde bei allen Zähnen mit Ausnahme des Kälberzahnes in der n/10-Lösung im Anfang eine Gewichtszunahme beobachtet. Die Säurewirkung ist also nicht so stark, daß sie durch die Lösung anorganischer Zahnsubstanzen der Zunahme durch Flüssigkeit die Wage halten kann. Im übrigen stimmen die Beobachtungen an den einzelnen Untersuchungstagen ziemlich mit denen der Bernsteinsäure überein.

Bei der Weinsäure erschien zunächst die Gewichtszunahme in der n/10-Lösung ganz besonders auffallend. Brachte man aber das Gewicht des Belages in Abrechnung, so ergab sich eine Gewichtsabnahme, so daß auch hier eine Lösung von anorganischen Zahnsubstanzen vorliegen mußte. Ferner ist das hohe Molekulargewicht der Weinsäure zu berücksichtigen (150), durch deren Substitation das Gewicht des Zahnes hätte höher erscheinen müssen. Da die feinen Kristalle sich fest mit dem Schmelz verbunden hatten, so war es nicht möglich auf mechanischem Wege diese völlig zu entfernen, ohne Gefahr zu laufen, Teile vom Schmelz mit abzukratzen. Immerhin besteht die Möglichkeit, oder besser gesagt, die Wahrscheinlichkeit, daß das von Stegen angenommene Gewicht des Niederschlags zu niedrig gegriffen sein dürfte. Die Analyse des Belages ergab, als hauptsächlichstes Bestandteil Kalk, sehr viel Weinsäure und etwas Phosphorsäure. Da sich in der Lösung trotz der Belagbildung noch die anorganischen Zahnsubstanzen nachweisen ließen, so geht daraus hervor, daß die Wirkungsstärke der Weinsäure auf die Zähne keine ganz ungefährliche ist. Die Kristallbildung setzte bereits — außer an dem Menschenzahn in der n/10-Lösung, bei dem sie völlig fehlte, — am 2. Einwirkungstage, also am 1. Untersuchungstage, ein, ein Zeichen dafür, daß der Schmelz schon jetzt von der Säure angegriffen sein müßte.

Bezüglich der Zitronensäure zeigte sich eine außerordentliche Zunahme des Gewichts des Schweinezahnes in der n/10-Lösung, während bei den übrigen Zähnen diese Zunahme durch Abfallen des Belages nicht so auffällig war. Bringt aber von dem Endgewicht des Zahnes das Gewicht des Niederschlages von 0,12 g in Abzug, so ergibt sich für den Zahn 2,058 g, d. h. der Zahn ist etwa 0,12 g leichter geworden, das macht 1,7 % des ursprünglichen Gewichts des Zahnes aus. Vergleicht man dagegen den Gewichtsverlust des Kälberzahnes von 19,4 % in gleicher Lösung, so erhält man einen ganz auffallenden Unterschied, der sich nicht so erklären läßt, daß der Belag, der beim Schweinezahn fest auf dem Schmelz saß, einen Schutz gegen die Säurewirkung bildete, dagegen bei dem Kälberzahn, wo er nur ganz locker um den Zahn saß, die Säure in ihrer Wirkung ungehemmt war. Diese Säurewirkung der n/10-Lösung setzte gleich mit dem ersten Einwirkungstage ein. Dies zeigte der damalige Befund und besonders der von diesem Tage ab ständig im Wachsen begriffene Belag. Eine Analyse des Belages erbrachte den Beweis, daß er hauptsächlich aus Kalk und Phosphorsäure und geringen Mengen von Zitronensäure bestand. An dem Schmelz der beiden kariösen Zähne hatte sich die Säure in geringem Maße ausgewirkt, wohl an dem Dentin der kariösen Höhle, auf dem sich ebenfalls in der n/10-Lösung ein feiner Belag abgelagert hatte. In der schwachen Konzentration hatte die Säure den Zahn weniger angegriffen. Hier zeigten sich erst am 4. Einwirkungstage kreidige Schleier am Schmelze.

Die Essigsäure wiederum zeigte eine starke Wirkungstendenz. Der erste Untersuchungsbefund ließ bereits bei den Schweine- und Kälberzähnen bei beiden Konzentrationen eine teilweise sichtbare Veränderung durch kreidiges Aussehen beobachten. Diese führte dann allmählich zu einer Zerstörung des Schmelzes, der bröckelig und süröde wurde. Die Menschenzähne waren allerdings in jedem Falle der Säurewirkung mehr gewachsen, indem erst vom 5. Einwirkungstage ab kreidige Schleier auftraten, die bei dem Zahn in der n/10-Lösung an den Kontaktpunkten zum kreidigen Zerfall des Schmelzes führten.

Zusammenfassend stellt Stegen fest, daß durch seine Untersuchungen die schon bekannten zerstörenden Ein-

flüsse der Säuren auf die Zähne experimentell bestätigt worden seien, wenn auch der Grad auf die Art ihrer Wirkungsweise verschieden ist.

Dem Grade nach wirken am stärksten (mittlerer Gewichtsverlust der Zähne über 5 %):

Salzsäure
Salpetrige Säure
Eissigsäure
Salpetersäure
Zitronensäure
Milchsäure
Phosphorsäure

Schwächer in ihrer Wirkung (Gewichtsverlust unter 5 %) sind:

Schwefelsäure
Chromsäure
Phosphorige Säure
Apfelsäure
Bernsteinsäure
Schweflige Säure
Oxalsäure
Weinsäure.

In eine dritte Gruppe fast Stegen die Säuren zusammen, die durch die Art ihrer Wirkungsweise (Niederschlagsbildung) auffielen:

Zitronensäure
Phosphorsäure
Phosphorige Säure
Oxalsäure
Weinsäure
Salpetersäure.

Die angeführten Ergebnisse stimmen, wie man sieht, sehr wenig überein. Insbesondere fällt auf, daß bei den Versuchen von Schlenker mit Fruchtsäften so außerordentlich viel stärkere Wirkungen angegeben werden, als bei den Versuchen der anderen Forscher mit Säurelösungen.

Ordnet man die untersuchten Säuren nach der Stärke ihrer

Einwirkung, so findet man, in den einzelnen Untersuchungen folgende Reihen:

Erlemann	Gaßmann	Stegen
Zitronensäure	Michsäure	Essigsäure
Weinsäure	Apfelsäure	Zitronensäure
Apfelsäure	Zitronensäure	Milchsäure
	Essigsäure	Apfelsäure
	Weinsäure	Weinsäure

Eigene Versuche:

Milchsäure
Essigsäure
Zitronensäure
Weinsäure.

Die Stoffe sind nach absteigender Wirksamkeit geordnet. Zum Vergleich habe ich auch das Ergebnis meiner eigenen Befunde, über die unten berichtet werden soll, darunter gesetzt.

Daß organische Säuren die Zähne angreifen, geht aus den älteren Versuchen deutlich hervor, aber es bleibt ungewiß, von welchen Eigenschaften der Säuren ihre Wirkung abhängt. Diese Frage eingehend zu erforschen, würden, wie sich gezeigt hat, sehr umfangreiche Versuchsreihen nötig sein. Ich hoffte, durch passend gewählte Vorversuche wenigstens einige sichere Ergebnisse erhalten zu können.

Um die verschiedenen Säuren, die untersucht werden sollten, vergleichbare Werte zu finden, und zugleich die Versuchsbedingungen den praktischen Verhältnissen anzupassen, wählte ich die Stärke der Säurelösungen so, daß der Geschmackseindruck von gleicher eben noch erträglicher Stärke war. Zur Veranschaulichung setzte ich die Befunde bei Milchsäure und Gerbsäure her.

Milchsäure:

0,5 % kaum zu merken.
1,0 % deutlich sauer.
2,0 % starker Speichelfluß der nach Ausspucken der Säure fortdauert.
3,0 % viel stärker, die Lösung bildet beim Schütteln Schaum.
4,0 % Schaumbildung beim Schütteln stärker, „Stumpfwerden" der Zähne.
5,0 % unerträglich.

Gerbsäure:

1,0 % nicht zu bemerken.
2,0 % schwach bitter und zusammendziehend pelziges Gefühl im Munde.
3,0 % merklicher bitterer Speichelfluß.
4,0 % dasselbe stärker.
5,0 % sehr bitter, stark zusammenziehend.

Ich wählte für meine Versuche solche Säuren, die in der Nahrung häufig sind: Milchsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Gerbsäure, Essigsäure. Zum Vergleich stellte ich auch Proben mit Salzsäure und mit Alaunlösung an. Die organischen Säuren wurden in 5 %igen Lösungen, die Salzsäuren in 0,01 N-Lösungen und der Alaun in 10%iger Lösung angesetzt. In diese Lösung wurden menschliche Zähne eingelegt, die nach der Extraktion in Kochsalzlösung aufbewahrt worden waren. Die Zähne waren zum Teil kariös, zum Teil von normaler Beschaffenheit. Sie wurden dann bei gegen 75 Grad bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was ungefähr 3mal 24 Stunden erforderte. Dann wurden sie gewogen, auf bestimmte Zeit in die Lösungen gelegt, dann wieder bis zur Konstanz getrocknet und wieder gewogen. Der Gewichtsunterschied sollte ein Maßstab für die Stärke der Einwirkung der Lösungen gewähren. Im folgenden sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Säure	Zahn Nr. (Ca.)	Zeitdauer (im H.)	Gewichtsverlust	Gewichtsverlust
Salzsäure	1	24 Stunden	0,859	81
	7 (c)	48 „	1,876	35
	25 c	48 „	2,234	13
	19	72 „	1,131	15
Zitronensäure	8	48 „	2,252	212
	3	24 „	0,943	43
	14 c	48 „	0,964	21
	23 f	72 „	2,480	294
Alaun	20	24 „	0,929	7
	4 c	48 „	1,678	36
	17 c	48 „	0,515	pl. 1
	24 c	72 „	1,693	— 4
Milchsäure	5	48 „	2,209	452
	13 c	48 „	1,685	153
	10	24 „	0,142	136
	15 c	72 „	1,633	11

Säure	Zahn Nr. (Ca.)	Zeitdauer (im H.)	Gewichts-verlust	Gewichts-verlust
Weinsäure	6	48 „	2,075	pl. 32
	9	48 „	2,486	pl. 24
	21 c	48 „	0,755	pl. 11
	11	24 „	0,500	pl. 2
	18	72 „	1,488	8
Gerbsäure	12 c	24 „	1,037	11
	16 f	48 „	2.125	21
	22 c	24 „	1,114	1
Essigsäure	28	24 „	1,035	58
	29	48 „	1,820	114

Wenn man in dieser Uebersicht die an jeder einzelnen Lösung gemachten Beobachtungen vergleicht, so ergibt sich im ganzen eine sehr mangelhafte Uebereinstimmung. Dies dürfte daher kommen, daß die Zähne, die untersucht wurden, kein gleichmäßiges Material darstellten, um zu erkennen in welchem Grade die Widerstandsfähigkeit der einzelnen Zähne verschieden wäre, habe ich bei den Versuchen Wert darauf gelegt, den Beobachtungen an gesunden Zähnen Beobachtungen an kariösen Zähnen gegenüberzustellen. Ich nahm an, daß die kariösen Zähne sich weniger widerstandsfähig zeigen, also größere Gewichtsverluste aufweisen würden, als die gesunden. Dies dürfte auch im Ganzen der Fall sein, aber es kommen doch ziemlich viel Ausnahmen vor.

Noch mehr als die schlechte Uebereinstimmung muß auffallen, daß in einigen Versuchen das Gewicht nicht abgenommen, sondern zugenommen hat. Dies ist sehr deutlich bei der Weinsäure. Es kommt offenbar daher, daß sich, wie man bei näherer Betrachtung sehen kann, auf der Oberfläche der Zähne ein Niederschlag gebildet hat. In diesen Fällen kann natürlich das Rohgewicht keinen richtigen Maßstab für die Schädigung der Zahnsubstanzen bilden. Wenn man also überhaupt mit der Wage prüfen will, muß man jedenfalls eine ganze Menge Nebenumstände in Betracht ziehen, die obenein zum Teil erst durch besondere Untersuchungen festgestellt werden müssen.

Trotz ihrer vielen Unzulänglichkeiten ergibt aber meine oben dargestellte Versuchsreihe ganz unverkennbare einige bestimmte Tatsachen :

Einfacherer und sicherer als durch den Gewichtsverlust läßt sich die Einwirkung der Säure aus der Beschaffenheit der angegriffenen Oberfläche erschließen.

Dabei ergibt sich eine sehr befriedigende Uebereinstimmung, zwischen dem Gesamteindruck, den man aus den Wägungen erhält und dem der aus der Stärke der Veränderungen im Aussehen des Zahnes hervorgeht: diese Veränderungen seien hier in Kürze geschildert.

1. Gerbsäure: Die Gerbsäure griff den Zahn anscheinend gar nicht an. Der Glanz des Schmelzes war unvermindert erhalten.

2. Weinsäure: Die Weinsäure, bei der der Gewichtsverlust negativ erschien, bringt überhaupt keine merkliche Veränderung am Zahn hervor. Dagegen war die ganze Oberfläche des Zahnes mit Kristallen bedeckt, von denen die größten fast 1 mm breit und lang waren.

3. Zitronensäure: Die mit Zitronensäure behandelten Zähne zeigten schon nach 24 Stunden eine kreidig weiße Farbe der ganzen Oberfläche des Schmelzes und eine bröcklige Beschaffenheit des Schmelzes, so daß man ihn mit dem Nagel in Form eines weißen Staubes abkratzen konnte. Auffallend war dabei, daß diese Veränderung makroscopisch betrachtet, sich nur auf den Schmelz erstreckte. Dentin und Zement waren nicht verändert. Die kreidige Veränderung des Zahnes endigte ganz genau mit der Grenze des Schmelzes.

4. Essigsäure: Auch die Wirkung der Essigsäure erstreckte sich ausschließlich auf den Schmelz, der weiß verfärbt war zum Teil kreidig, aber an vielen Stellen noch erhaltenen Glanz zeigte.

5. Milchsäure: Bei weitem am stärksten griff die Milchsäure den Schmelz an. Die Oberfläche der Zähne wurde ganz kreidig erweicht, so daß leicht ganze Stücken abzukratzen waren. Dabei war die Wirkung wieder auf den Schmelz beschränkt. Zement und Dentin erschienen durchaus unverändert.

6. Alaun: Wie zu erwarten war, griff die Alaunlösung den Zahn nur wenig an. Es fand sich ein zarter Niederschlag unter dem die Oberfläche des Schmelzes matt aussah. An Dentin und Zement war keine Veränderung wahrzunehmen.

Leider muß ich mich mit dieser oberflächlichen Beschreibung begnügen, da mir äußere Verhältnisse die genauere Untersuchung unmöglich machen. Ich habe viel Zeit damit verloren, Schliffpräparate der angegriffenen Zähne zum Zweck mikroskopischer Untersuchung herzustellen. Die Schmelzreste die in den Präparaten sichtbar waren, gingen zum Teil nach der Oberfläche zu in knolligen trüben Massen über. Eine bestimmte Deutung dieses Bildes dürfte sich jedoch ohne Anwendung von Färbemethoden und mikrochemischen Reaktionen nicht geben lassen.

Nach den angeführten Befunden läßt sich mit Bestimmtheit sagen,

1. daß der Schmelz, von dem man nach seiner Härte die größte Widerstandsfähigkeit erwarten sollte, den Säuren gegenüber viel schlechter standhält, als Dentin und Zement. Diese Beobachtung konnten die früheren Untersucher nicht machen, weil sie, um die Verhältnisse im Körper nachzuahmen, den Zahn bis auf die Krone durch Paraffinüberzug vor der Säure geschützt hatten.
2. Ferner scheint zwischen Milchsäure und Schmelz eine besondere Beziehung zu bestehen, weil die Milchsäure ganz erheblich stärkere Veränderungen hervorbringt, als alle anderen versuchten Säuren. Insbesondere ist hervorzuheben, daß bei den verwendeten Verdünnungsgraden die Milchsäure sich ungleich wirksamer erwiesen hat, als selbst die Salzsäure.

Im Vorhergehenden sind die Wirkungen der Säuren in den Konzentrationen wie wir sie nach den Geschmacksproben angesetzt hatten, besprochen worden. Es entsteht die Frage, wie weit diese Konzentrationen miteinander vergleichbar sind. Die Stärke von Säuren kann nach verschiedenen Gesichtspunkten verglichen werden. Für den vorliegenden Fall liegt zunächst die Geschmacksprobe nahe. In zweiter Reihe würde man Titration anwenden können. Drittens ist zu beachten, daß man für biologische Verhältnisse die Stärke von Säuren nach der H-Ionen-Konzentration anzugeben pflegt. Der Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. Ellinghan, dem ich an dieser Stelle besten Dank sage,

verdanke ich eine Bestimmung, der Ionenzahl der von mir zu den Versuchen benutzten Lösungen. Ordnet man diese nach ihrem PH so ergibt sich folgende Reihe:

1.	Weinsäure	5 %	1,62	(PH)
2.	Zitronensäure	5 %	1,81	„
3.	Milchsäure	5 %	1,83	„
4.	Salzsäure	0,01 N	2,02	„
5.	Gerbsäure	5 %	2,60	„
6.	Alaun	10 %	3,03	„

Man sieht, daß diese Reihenfolge durchaus nicht mit der Reihenfolge der Wirksamkeit der Säuren in Einklang zu bringen ist. Es ist also anzunehmen, daß die Einwirkung der Säuren auf die Zähne von anderen Faktoren als von der H-Ionenzahl abhängig ist.

Schließlich bleibt nachzutragen, daß die Alaunlösung neben den Säurelösungen mit Rücksicht auf die eingangs erwähnte Erscheinung des „Stumpfwerdens" der Zähne herbeigezogen worden ist. Die Alaunlösung wirkt in hohem Grade stumpfmachend, greift aber, wie aus den obigen Angaben zu ersehen ist, die Oberfläche des Schmelzes nur in sehr geringem Grade an. Daraus dürfte zu schließen sein, daß die Meinung von B e r g v e in dieser Frage vor der von T ü r k h e i m den Vorzug verdient. Beweisend erscheint hierfür die Tatsache, daß Obstsäfte, die durchschnittlich nur 1 % an freier Säure enthalten, schon in wenigen Sekunden „die Zähne stumpf" machen, während in den Versuchen 5 %ige Säuren tagelang einwirken mußten, um merkliche Veränderungen am Schmelz hervorzubringen.

Herrn Prof. D u B o i s - R e y m o n d sage ich für die freundliche Anregung und erwiesene Beihilfe zu dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank.

Literaturverzeichnis.

1. *Baumgarten:* Das Wesen der Zahnkaries. — D.M.f.Z. 1911.
2. *Bergve:* Die Kariesfrage. — Vierteljschr. f. Zahnhlk. 1923.
3. *Bödecker:* Kariöse Entkalkung der Zahngewebe. — D.M.f.Z. 1922. S. 652.
4. *Erlemann, R.:* Fruchtsäuren und Zahnkaries. — Diss. Würzburg 1922.
5. *Freudenthal, K.:* Ueber die Einwirkung von Früchten und deren Produkten auf den Schmelz der Zähne. Diss. Würzburg 1922.
6. *Fleischmann:* Die Pathogenese der Zahnkaries. — Zschr. f. Stom. 1921.
7. *Gaßmann:* Ueber die Einwirkung von organischen Säuren auf die Zähne. Schweiz. Vierteljschr. f. Z. 1908 S. 58.
8. *Gottlieb:* Aetiologie und Prophylaxe der Zahnkaries. Zschr. f. Stom. — 9. *Leber u. Rottenstein:* Untersuchungen über die Karies der Zähne. Berlin 1887. A. Hirschwald.
10. *Magitot:* zit. bei *Freudenthal.*
11. *Miller, W. D.:* Die Mikroorganismen der Mundhöhle. Leipzig 1892.
12. *Pickerill, H. P.:* Verhütung von Zahnkaries und Mundsepsis. Deutsche Uebersetzung von E. Neumann, Berlin 1913, H. Meußner.
13. *Schlenker:* Untersuchungen über das Wesen der Zahnverderbnis. St. Gallen 1882.
14. *Stegen, H.:* Ueber Säurewirkung auf die Zähne. Diss. Marburg 1921.
15. *Türkheim:* Ueber die Einwirkung von Säuren und Alkalien auf die Speicheldiastase, D.M.f.Z. 1925 S. 744.
16. *Türkheim:* Kariesforschung. Fortschr. d. Zahnhlk. 1925. Bd. 1, Teil 1, S. 94—114.
17. *Zsigmondy:* Zur Kariestheorie. Oest. Zschr. f. Stom. 1914. H. 5, S. 193.

Lebenslauf.

Am 19. Februar 1897 wurde ich, Methodie Troyatschinow, zu Prilep in Mazedonien geboren. Von 1906—1914 besuchte ich das Gymnasium zu Sofia und erhielt bei meiner Entlassung das Reifezeugnis. Von 1914—1917 war ich auf der Königlichen Kadettenanstalt in Sofia; ich wurde aktiver bulgarischer Offizier. Da die bulgarische Armee nach dem Kriegsende aufgelöst werden mußte, mußte ich das Heer verlassen. Nun wollte ich gern in Deutschland Zahnheilkunde an der Universität Berlin studieren. Seit Wintersemester 1922/23 bin ich in der Berliner Universität als Studierender eingetragen.

Am 2. Juni 1927 bestand ich mein Staatsexamen.